

PTO 2003-5113

DE 2,322,889

Translation of German Patent Document No. 2,322,889

Inventor and Applicant: Heinz Wilhelm Hessling

Priority Date: N/A

Int. Class: C04 b, 7/12

Application Date: May 7, 1973

Publication Date: November 28, 1974

Original German Title: Zement mit hoher Sulfatbeständigkeit und geringer Hydratationswärme.

CEMENT HAVING HIGH SULFATE-STABILITY AND LOW HEAT OF HYDRATION

The present invention relates to a cement having high sulfate stability and is especially directed to a cement producing low heat of hydration.

Portland cement consists substantially of tricalcium silicate ($3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{A}$) and tricalcium aluminate ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$). Additional ingredients are dicalcium silicate ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$) and small quantities of other compounds of calcium oxide, aluminum oxide, iron oxide, manganese oxide, and magnesium oxide.



1. 2. 3.

While tricalcium silicate already generates high hydration heat, tricalcium aluminate not only generates a high degree of hydration heat but is also extremely susceptible to sulfate water.

Calcium sulfate solutions react with tricalcium aluminate in Portland cement by forming calcium aluminate sulfate hydrate (ettringite) of the composition $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$. Analog compounds are formed with alkali sulfate and magnesium sulfate solutions. Owing to their great requirement for space, these compounds cause the cement or the concrete to expand. The so-called cement bacterium also occurs in cement-bonded components in sulfate-containing water, more particularly, seawater. There has been no lack of experiments with the goal of developing cements able to withstand the attack of sulfate-containing waters, thawing salts, and acid-containing floors. So-called Sulfadur™ or S-cements having a high iron oxide content are known. These specialty cements, which are very expensive, contain calcium aluminate ferrite – $4\text{CaO} (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) = \text{C}_4 (\text{A}, \text{F})$, the so-called Brownmillerites, which are highly resistant to aggressive waters and have replaced the calcium aluminates in normal Portland cements that are susceptible to sulfate waters.

These types of cements, which are extremely expensive because they are made by special methods, and in which calcium aluminate is bonded by adding of

iron oxide, have until now been used exclusively on buildings constructed in sulfate-containing waters because of their high resistance to sulfates.

It is therefore the object of the present invention to provide a novel cement which is highly resistant to seawater, thawing salts, acid-containing floors and the like, and which can be manufactured in a simple manner without high costs, and in which hydration heat is low.

As a solution to the problem under consideration, the invention proposes a cement which is a mixture of two different Portland cements, with one of the Portland cements consisting primarily of calcium silicate and a vitreous phase consisting of alkali, calcium oxide, aluminum oxide and iron oxide.

The inventive cement, which is made of calcium silicate and a vitreous phase, can be made by firing a lime-deficient marl as found in the region around Beckum, and by rapid cooling (sintering) in a sinter machine. This lime marl contains 45 – 60% CaCO_3 , with the remainder being alkali and sesquioxide (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , etc).

The inventive cement is extremely resistant in comparison to sulfate-containing waters. The reason for this is that it contains less than 5% tricalcium aluminate, in comparison to conventional Portland cement, which contains not less

than 10% tricalcium aluminate. The novel cement is preferably made by mixing Portland cement and Portland cement containing marl in a 1 : 1 ratio. A good cement having sufficient mechanical strength may also be obtained by mixing 30 parts of Portland cement with 70 parts of Portland cement made of marl. The final strengths of concrete made with the help of the inventive cement are greater than the mechanical strength values obtained if conventional Portland cement were used. Concrete components made by using the novel cement are to a highly resistant to sea water, defrosting salts, acid-containing bases and other aggressive chemical agents.

Portland clinker, which is made of a lime-deficient marl and fired in a sinter machine, consist primarily of the slow-curing dicalcium silicate and a vitreous phase. The hydration heat of dicalcium silicate is low. The higher the proportion of a lime-deficient clinker, the lower the hydration heat of Portland cement, which is made by finely grinding the above-mentioned mixture of normal clinker and the lime-deficient clinker. In the vitreous phase, i.e., after the activation of latent hydraulically active components, calcium oxide, aluminum oxide, iron oxide, alkali, silicic acid and other compounds such as gellenite and ackermanite are found. Compounds that may react with saline solutions, more particularly, sulfate-containing waters are not present in the vitreous phase. The very harmful tricalcium aluminate is only present at innocuous levels. The treatment of lime-



deficient marl on a sinter belt is important because the melt must become rigid rapidly. The lime marl found in the region of Beckum is especially suitable as raw material in the production of this type of marl cement.

Claims

1. Cement having a high sulfate resistance and low hydration heat, characterized in that said cement is a mixture of Portland cement and a cement consisting primarily of dicalcium silicate and a vitreous phase of alkali, calcium oxide aluminum oxide, and iron oxide.

2. Cement as defined in Claims 1, characterized in that said cement, which primarily consists of a dicalcium silicate and a viscous component, is obtained from a lime-deficient marl by firing in a sinter machine or the like.

US Patent and Trademark Office

Translations Branch

Martha Witebsky - November 12, 2002

33987

(51)

Int. Cl.:

C 04 1/12

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 80 b, 3/04

Belohnungsamt

Akt

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 2 322 889

Aktenzeichen: P 23 22 889.9

Anmeldetag: 7. Mai 1973

Offenlegungstag: 28. November 1974

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung: Zement mit hoher Sulfatbeständigkeit und geringer Hydratationswärme

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Hessling, Heinz Wilhelm, 4720 Beckum

Vertreter gem. § 16 PatG: —

(72)

Als Erfinder benannt: Erfinder ist der Anmelder

PTO 2002-5113
S.T.I.C. Translations Branch

DT 2322889

2322889

Anmelder: Heinz Wilhelm Hessling, Beckum/Westf., Oststrasse 41

"Zement mit hoher Sulfatbeständigkeit und geringer Hydratationswärme"

Die Erfindung bezieht sich auf einen Zement mit hoher Sulfatbeständigkeit und richtet sich insbesondere auf einen, zugleich eine niedrige Hydratationswärme aufweisenden Zement.

Portlandzement besteht im wesentlichen aus Tricalciumsilikat ($3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$) und Tricalciumaluminat ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$). Daneben finden sich noch Dicalciumsilikat ($2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$) und in geringen Mengen andere Verbindungen aus Calciumoxyd, Aluminiumoxyd, Eisenoxyd, Manganoxyd und Magnesiumoxyd.

Während Tricalciumsilikat eine schon hohe Hydratationswärme besitzt, weist das Tricalciumaluminat nicht nur eine sehr hohe Hydratationswärme auf, sondern ist zudem noch äußerst anfällig gegenüber Sulfatwässern.

Calciumsulfatlösungen reagieren mit dem Tricalciumaluminat des Portlandzements unter Bildung von Calciumaluminatsulfathydrat (Ettringit) mit der Zusammensetzung $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$. Analoge Verbindungen werden mit Alkalisulfat und Magnesiumsulfatlösungen gebildet. Diese Verbindungen verursachen infolge ihres großen Raumbedarfs ein Treiben des Zements bzw. des Betons. Der sogenannte Zementbazillus tritt auch bei Lagerung von zementgebundenen Bauteilen in sulfathaltigen Wässern, insbesondere im Meerwasser, ein.

409848/0457

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, um Zemente zu entwickeln, die dem Angriff sulfathaltiger Wässer, Auftausalzen und säurehaltigen Böden widerstehen. Bekannt sind die sogenannten Sulfadur- oder S-Zemente, bei denen der Eisenoxydgehalt stark erhöht ist. Diese allerdings sehr teuren Spezialzemente enthalten Calciumaluminatferrite - $4\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) = \text{C}_4(\text{A}, \text{F})$, die sogenannten Brownmillerite, die eine hohe Widerstandsfähigkeit aggressiven Wässern gegenüber besitzen und an die Stelle der gegen Sulfatwässer anfälligen Calciumaluminatnormaler Portlandzemente getreten sind.

Derartige, jedoch außerordentlich teure, mit Hilfe von Spezialverfahren hergestellte Zemente, bei denen die Calciumaluminat durch Zugabe von Eisentrioxyd gebunden sind, verwendet man bisher ausschließlich infolge ihrer hohen Sulfatwiderstandsfähigkeit bei Bauten in sulfathaltigen Gewässern.

Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, einen neuartigen Zement zu schaffen, welcher gegenüber Meerwasser, Auftausalzen, säurehaltigen Böden oder dergleichen eine hohe Widerstandsfähigkeit aufweist und in einfacher Weise ohne große Kosten hergestellt werden kann und bei dem die Hydratationswärme gering ist.

Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung einen Zement vor, der eine Mischung von zwei verschiedenen Portlandzementen darstellt, wobei einer der Portlandzemente überwiegend aus Dicalciumsilikat und einer Glasphase, aus Alkali, Calciumoxyd, Aluminiumoxyd und Eisenoxyd enthaltenden Komponenten besteht.

Der erfindungsgemäße Zement aus Dicalciumsilikat und einer Glasphase kann aus einem kalkarmen Mergel, beispielsweise dem im Beckumer Raum vorhandenen Kalkmergel, durch Brennen und schnelles Abkühlen (Sintern) auf der Sintermaschine erzeugt werden. Dieser Kalkmergel weist 45 - 60° % CaCO_3 , Rest Alkali und Sesquioxyde (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 etc.) auf.

Der Zement gemäß der Erfindung besitzt gegenüber sulfathaltigen Wasser eine außerordentlich gute Widerstandsfähigkeit. Das beruht darauf, daß er weniger als 5 % Tricalciumaluminat enthält, während demgegenüber ein herkömmlicher Portlandzement Tricalciumaluminatgehalte nicht unter 10 % aufweist. Vorzugsweise stellt man den neuen Zement durch Mischen von Portlandzement und Portlandzement aus Mergel im Verhältnis 1 : 1 her. Ein guter Zement mit ausreichenden Festigkeitswerten läßt sich auch erhalten, wenn man 30 Teile Portlandzement mit 70 Teilen Portlandzement aus Mergel vermischt. Die Endfestigkeiten von Beton, welcher mit Hilfe des Zementes gemäß der Erfindung hergestellt wurde, liegen sogar höher als die Festigkeitswerte bei Verwendung des herkömmlichen Portlandzementes. Die unter Verwendung des neuen Zementes hergestellten Betonteile sind in hohem Maße unempfindlich gegen Meerwasser, Auftausalzen, säurehaltigen Böden und anderen aggressiven chemischen Mitteln.

Der aus einem kalkarmen Mergel auf der Sintermaschine gebrannte Portlandklinker besteht überwiegend aus dem langsam abbindenden Dicalciumsilikat und einer Glasphase. Die Hydratationswärme von Dicalciumsilikat ist gering. Die Hydratationswärme eines Portlandzements, der durch

Feinmahlen des oben erwähnten Gemisches aus normalem Klinker und diesem kalkarmen Klinker hergestellt wird, ist um so niedriger, je höher der Anteil an kalkarmem Klinker ist. Gleiches gilt umgekehrt für die Sulfatbeständigkeit. In der Glasphase, also der nach Anregung latent hydraulisch wirkenden Komponente finden sich Calciumoxyd, Aluminiumoxyd, Eisenoxyd, Alkali, Kieselsäure und andere Verbindungen wie Gelenit und Ackermanit. Verbindungen, welche mit Salzlösungen und insbesondere sulfathaltigen Wässern reagieren könnten, befinden sich in der Glasphase nicht. Insbesondere das sehr schädliche Tricalciumaluminat ist nur in unschädlichem Maße vorhanden. Die Behandlung des kalkarmen Mergels auf einem Sinterband ist deshalb wichtig, weil die Schmelze schnell erstarren muß. Als Rohmaterial zur Herstellung eines solchen Mergelzementes ist der im Raum von Beckum vorhandene Kalkmergel besonders gut geeignet.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Zement mit hoher Sulfatbeständigkeit und geringer Hydratationswärme, dadurch gekennzeichnet, daß dieser eine Mischung aus Portlandzement und einem Zement darstellt, welcher überwiegend aus Dicalciumsilikat und einer Glasphase, aus Alkali, Calciumoxyd, Aluminiumoxyd und Eisenoxyd besteht.
2. Zement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der aus Dicalciumsilikat und einer glasigen Komponente bestehende Zement aus einem kalkarmen Mergel durch Brennen auf der Sintermaschine oder dergleichen erhalten worden ist.